

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-59318

⑬ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公告 平成4年(1992)9月21日
C 07 F 7/12		F 8018-4H	
B 01 J 23/72		X 8017-4G	
		X 6750-4G	
C 07 F 7/16		8018-4H	
// C 07 B 61/00	3 0 0		

発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン含有シランの製造方法

⑯ 特 願 昭62-204284

⑰ 公 開 昭63-51390

⑱ 出 願 昭62(1987)8月19日

⑲ 昭63(1988)3月4日

優先権主張 ⑳ 1986年8月20日㉑ 米国(US)㉒ 898472

⑳ 発 明 者	オリバー レイ ウイ リアムソン	アメリカ合衆国, ケンタツキー, ルイビル, ホームウッド ブレイス 2908
㉑ 発 明 者	ウィリアム テリー ストレンジ	アメリカ合衆国, インディアナ, マディソン, ローレル レーン 306
㉒ 発 明 者	シェリー ロザリ フ リツツ	アメリカ合衆国, ケンタツキー, キャロルトン, パーク アベニュー 315
㉓ 発 明 者	クリストファー ボー ル ランシャー	アメリカ合衆国, インディアナ, マディソン, フランクス ドライブ 2612
㉔ 出 願 人	ダウ コーニング コ ーポレーション	アメリカ合衆国, ステイト オブ ミシガン, ミッドラン ド(番地なし)
㉕ 代 理 人	弁理士 青 木 朗	外4名
審 査 官	唐 木 以 知 良	
㉖ 参 考 文 献	特公 昭28-4475 (JP, B1)	

1

2

㉗ 特許請求の範囲

1 触媒銅含有材料と触媒添加剤の存在下にハロゲン含有化合物とシリコン粉末の間の反応を行なうことからなり、該触媒銅含有材料と触媒添加剤は該ハロゲン含有化合物と該シリコン粉末との反応を促進し、該触媒銅含有材料及び触媒添加剤は不活性固形粉末と混合され、該不活性固形粉末は、固形分合計量の5~40wt%をなし、流動床反応器に平均20~450 μ mの範囲内の適当な粒度分布を有し、砂及び粒状石英からなる群より選択されることを特徴とするハロゲン含有シランの製造方法。

2 ハロゲン含有化合物がハロゲン化水素であり、ハロゲン含有シランがハロシランである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 ハロゲン化水素が塩化水素であり、ハロシランがクロロシランである特許請求の範囲第2項記

載の方法。

4 ハロゲン含有化合物が有機ハライドであり、ハロゲン含有シランがオルガノハロシランである特許請求の範囲第1項記載の方法。

5 有機ハライドがハロゲン化アルキルであり、オルガノハロシランがアルキルハロシランである特許請求の範囲第4項記載の方法。

6 ハロゲン化アルキルが塩化メチルであり、アルキルハロシランがメチルクロロシランである特許請求の範囲第5項記載の方法。

7 不活性固体が固形物合計量の10~20重量%の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の方法。

8 不活性固形物が砂である特許請求の範囲第1項記載の方法。

15 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲン化水素又は有機ハライドとケ

3

イ素の直接反応からハロシラン又はオルガノハロシランを製造する方法に係る。より詳しく述べると、本発明はケイ素と適当な触媒添加剤の接触材料に不活性固形物を添加して反応系の性能を高めることに関する。本発明の使用によりもたらされる利益は、ハロゲン化シラン又は有機ハライドとケイ素の直接反応によつてハロシラン又はオルガノハロシランを製造する流動床反応器の反応帯域の温度のコントロール性が高められることである。この反応温度のより良いコントロールの結果として、粗生成物の生成物分布のコントロール性が高まり、所望の生成物が得られると共にケイ素原料の利用性が改良される。上記の如き利点により、原料の全体としてのより良い利用と、所望のハロシラン及びオルガノハロシラン中間体のより経済的な製造がもたらされる。

〔従来の技術と発明が解決しようとする問題点〕

ハロシラン及びオルガノハロシランは半導体及びシリコン業界においてそれぞれ広く用いられる公知の反応性化学中間体である。ハロシラン及びオルガノハロシランは主として対応するハロゲン化水素又は有機ハライドとケイ素との直接反応によつて製造される。本明細書において、用語「直接反応」はケイ素とハロゲン化水素の反応か又はケイ素と有機ハライドの反応のいずれかを指称する。ハロシランを生成する直接反応は1857年のBuff及びWohlerの研究及び1896年のCombesの研究以来知られている。オルガノハロシランを生成する直接反応は1940年代中頃にRochowらによつて初めて開示された。

ハロゲン化水素とケイ素の反応及び有機ハライドとケイ素の反応は極めて発熱性である。直接反応の開発期間中殆んど努力は反応によつて発生する熱に対する処置及びその熱の反応器の性能や使用原料に対する悪影響のおそれに対する処置に費やされた。オルガノハロシランの直接反応では、研究者は、所望のジオルガノジハロシランの含分を最大化して、低沸点及び高沸点の利用不能のシランの出来高を低減し、又炭素析出による反応性ケイ素固体の汚れを低減するためには温度制御が重要であることを認識している。ハロシランの直接反応では、研究者は、トリクロロシラン対四塩化ケイ素の比の選択性が温度制御によつて著しく変え得ることを認識している。最近のシリコ

4

ンの製造では、ジオルガノハロシラン、特にジメチルジクロロシランが殆んどシリコン製品に用いられるシロキサン中間体を製造するために用いられるシラン中間体の主体をなす。同様に、半導体産業では、トリクロロシランがエレクトロニクス産業で用いる半導体シリコンの製造用の主たる出発材料である。

シリコン及び半導体シリコンの商業的製造を支えるために世界中で年間1億ポンドのシランが製造されることを考慮すると、粗生成物の選択性あるいは原料効率のごく極かな改良でもこれらの製造にとつて著しい効果を有するものであることが認められるであろう。例えば、ある製造業者が年間1千万ポンドのジメチルジクロロシランを製造する仮定すると、出発ケイ素原料の必要量の2〜4重量%の減少は有意の経済的效果を有し、製造業者にとつては極めて魅力的なものであろう。

Sprung及びGilliamは米国特許第2380999号(1945年8月7日付)においてハロゲン化アルキルとケイ素の直接反応の温度をより良く制御するために窒素などの不活性ガスをハロゲン化アルキルと混合して使用することを開示している。不活性固体を用いる本発明と比べて不活性ガスの使用は不活性ガスの存在における未反応性有機ハライド及び揮発性反応生成物を濃縮し回収することが困難であるという不都合がある。

Reedらは米国特許第2389931号(1945年11月27日付)においてケイ素と金属触媒の混合物を激しく攪拌した流動状態で炭化水素化合物と接触させる反応装置を開示している。Reedらが開示した反応装置では、有機ケイ素化合物は炭化水素化合物をケイ素と金属触媒の粉末混合物と反応させて製造される。粉末は炭化水素化合物で高温反応帯域へ運ばれ、そこで気体の反応体(及び後で生成する生成物)及び粉末反応体は激しく攪拌された流動状態にされる。反応関与物質が流動化されることによつて反応帯域における発熱反応で発生する熱の除去と温度の後制御が容易にされる。Reedらの開示した反応方式では、未反応ケイ素及び金属触媒は反応体/生成物ガスによつて反応帯域から物理的に除去される。固形物はガスから分離し、冷却し、反応器に戻される。この閉鎖循環式反応装置の反応帯域の温度は反応帯域へ新しく又は再循環して供給される固形物の温度で制御

する。今日商業的に使用される殆どは流動床反応装置では、以下に記載するように、反応器は、固形物が反応器中に流動状態に留まり、また冷却を反応器の外被あるいは内部熱伝達コイルなどの外部手段で行なうように、設計される。反応固形物と気体反応体の流動状態はやはり有効な熱伝達のための鍵である。Reedらは用語「粉末状ケイ素」又は「ケイ素粉末」を純粋なケイ素と共に、ケイ素と触媒又は固形希釈剤との粉末混合物又は合金を含むように定義する。固形希釈剤についての単なる記載あるいは例示はなされていない。従って、これは反応系の挙動において固形希釈剤の有無によって差がないことを意味するにちがいない。それ以外に解することは単なる憶測にすぎない。従って、Reedらが含意する固形希釈剤の使用は以下に説明される本発明により教示される不活性固形物の有利な結果と対照的に何らの利点がないものである。

Dotson米国特許第3133109号（1964年5月12日発行）、Shade米国特許第4281149号（1981年12月22日発行）、及びShah、Ritzerの米国特許第4307242号（1981年12月22日発行）は、いずれも、反応材料中の不純物の集合あるいは反応性ケイ素の固体表面の汚れに伴う問題を減らして、反応に対する悪い影響を減らし、反応材料の寿命を延ばし、そしてケイ素の利用を最大化するために、ケイ素/触媒反応材料を処理する方法を開示する。これら3つの開示はいずれも反応中に固形物を除去し、オフラインで処理し、固形物を反応帯域に戻す必要があるという問題がある。

日本特公昭49-27263号公報（池田他、1975年4月26日公表）はプロピレンとアンモニアによりアクリルニトリルを得る反応に用いる固形触媒の流動化方法を開示する。池田らの開示する方法では、不活性固形材料を固形物触媒に添加する。不活性粉末材料はガラスビーズであり、固形物触媒はリン/モリブデン/ビスマス含有シリカ担体触媒である。池田らの開示は本発明を示しても、示唆もしていない。それ以外の解釈は単なる憶測である。

Kotzsch米国特許第4044109号（1977年8月23日発行）は、塩化水素とケイ素の直接反応によるクロロシランの製造において、鉄化合物を流動床反応器の固形ケイ素に加える改良を開示する。こ

の開示は鉄化合物の存在によって固形物の流動床における温度勾配が減少し、粗生成物におけるトリクロロシランと四塩化ケイ素の比の制御が容易になることを教示する。Kotzschらが提出する例では塩化鉄（II） FeCl_2 が鉄化合物として使われている。本発明の検討段階において、オルガノハロシランを形成する直接反応のケイ素/金属触媒反応材料における FeCl_2 の存在は得られる粗オルガノハロシラン生成物の生成物分布に著しく悪い影響があることを見い出された。オルガノハロシラン形成直接反応に対する FeCl_2 の悪い影響は後出の例で示される。本発明はハロシラン又はオルガノハロシラン形成直接反応の流動床反応器における挙動を改良する不活性固形物の使用を開示するが、Kotzschらの開示はオルガノハロシラン形成直接反応に適用することができないものである。

Jonesら米国特許第4225531号（1980年9月30日発行）は粒状カーボンなどの流動化促進剤の添加によってFischer-Tropsch触媒の流動化の質の向上が達成されるという発明を開示する。Jonesらは請求の範囲において広範囲の方法を請求しており、その方法では「選ばれた触媒物質」の固形粒子を流動床として維持し、「選ばれた化学反応」を触媒するために用い、かつ流動化の質を改良するために上記固形粒子で固形流動化促進剤を混合し流動化する。この固形流動化促進剤は上記反応に関して実質的に不活性であり、かつ触媒の活性を損なわないものである。Jonesらはこの発明をFischer-Tropsch触媒を使用する場合に適用しているだけである。私達はJonesらの開示は他の触媒/化学反応系に関して実施可能であることを示しているとは認められない。Jonesらの開示はその発明を他に応用するさらなる実験への誘いにすぎない。この発明をハロゲン含有物質とケイ素の直接反応に適用すれば成功するであろうというのは単なる憶測である。Jonesらの開示では、炭素がFischer-Tropsch合成反応の鉄触媒用の適当な促進剤であります。しかしながら、Jonesらはシリカゲルを教示している。Jonesらは不活性固形物としての砂の使用の教示を排斥している。

Wardら米国特許第4554370号（1985年11月19日発行）はアルカリハロシラン形成直接反応の添

加剤としてシリカフュームの使用を開示する。しかしながら、このシリカフュームは銅-ケイ素接触材料の約0.001~0.2重量%の少量成分として添加される。さらに、シリカフュームの目的は塩化銅の使用によつて引き起こされる上記接触材料の固形物の凝集を低減することである。後に述べられるように本発明は接触材料中5~40重量%の不活性固体を使用する。

直接反応によるハロシラン及びオルガノハロシランの製造に関する現在の商業的実施は主として流動床反応器で行なわれる。上にReedらの特許に関する説明で述べたように、流動床反応器は粉末状固形ケイ素と反応体ハロゲン含有化合物の入念な混合とその後の反応帯域における温度制御を促進することを意図している。本発明前の直接反応による流動床操作は反応帯域での温度を緩和するが、まだ欠点がある。とりわけ、運転が進むにつれて、流動床における固形物の粒径分布及び性質が変化し、又流動化の品質即ち均一性が安定ではない。このように流動化の安定性が欠如すると、反応帯域に熱点が発生し、不所望な温度勾配ができる。不所望な温度勾配ができると、有効な熱伝達が阻害され、そして反応帯域内の温度が粗反応混合物中の生成物の所望な分布と後の全原料効率を最大化するために望ましい値より高くなる。

直接反応を実施するために用いる現在の流動床反応器の第2の欠点は反応が半連続性であるために有用なケイ素の損失があることである。ケイ素、銅及びその他の触媒添加剤の初期充填物は反応器に装入する。ケイ素とハロゲン化水素又は有機ハライドは、粗反応生成物の所望に生成物分布と所望の生成速度を維持しながら、反応器に連続的に供給する。所望の生成物分布あるいは所望の生成速度のいずれもがもはや維持されない場合には、反応器の運転を停止し、反応器に残る固形物を捨てる。反応の途中、ケイ素は連続的に反応して揮発性生成物となり、そうして反応器を去る。揮発性生成物として去るケイ素を補給するために新しくケイ素を連続的に加える。銅及び触媒添加剤は反応帯域を去らず、また新しいケイ素によつて導入される金属不純物の殆んどもそうである。その結果、この金属不純物の集積及びオルガノハロシラン反応の場合の反応体有機ハライドの分解

による残留物の集積は生成物分布及び原料効率に悪い影響がある。反応床の寿命のある時点で、装置は閉鎖し、使用済の反応床は捨てなければならない。使用済反応床の廃棄は流動床反応器に供給した全ケイ素の10重量%以上になることがある。

〔問題点を解決するための手段及び作用効果〕

ケイ素とハロゲン化水素又はオルガノハライドの直接反応に用いる現在の流動床反応器の上記欠点は、接触固形材料中にケイ素及び適当な触媒及び添加剤と共に砂又は粒状石英からなる不活性固形物を使用することによつて最小限化されることが、予想外に見い出された。前述のように、固形物及び気体反応体の流動化の程度又は質が流動床反応器における有効な熱伝達と温度制御の鍵である。5~40重量%の少ない不活性固形物（砂又は粒状石英）をケイ素と固形触媒の流動床に加えれば、固形物流動床全体で所望の反応温度のほぼ±5℃の非常に満足できる範囲内における温度制御を許容することが予想外に見い出された。

更に予想外の発見は、固形物を捨てる前に反応器に残る固形物から、現在捨てられている量の20重量%以上の最大量のケイ素を反応し切る能力である。上記のように、本発明以前には、固形物中捨てられるケイ素は反応の過程で供給される全ケイ素の10重量%以上を成す。本発明以前では、反応器中に残るケイ素を反応し切る能力は温度制御によつて厳しく制約された。オルガノハロシランを製造する直接反応の場合、固形物を満たした床で始めると、有機ハライドが供給されて床が欠乏し始めるとともに、温度制御が非常に困難になり、場合によつては温度が粗生成物の所望の生成物分布を維持するのに所望の温度から100℃も隔たることがある。これらの誤った温度によつて生ずる不所望なシランの含分の高い生成物分布は反応器中の固形物中に残るケイ素を反応し切ることに對し障害となり、全ケイ素の10重量%以上の損失をもたらす。砂又はそれに匹敵する不活性固形物を反応器中の固形物に最初から又はケイ素を最後に反応し切らせる際に追加的に加えると、温度制御が有効になされて、捨てる前にケイ素を反応器中で最大限反応させることを許容する。

本発明の目的はハロシラン又はオルガノハロシランを製造する直接反応を制御してジオルガノジハロシラン、特にジメチルジクロロシラン又はト

リクロロシランの収率を最大化することである。本発明のもう1つの目的は直接反応の反応体としてのケイ素の使用量を最小限化することである。

本発明は添付図面を参照することによって当業者によりよく理解される。第1図は直接反応を行なう流動床反応装置の1態様の模式図である。第1図は説明用であり、本発明の範囲を限定するものではない。

第1図はハロゲン化水素又は有機ハライドとケイ素の直接反応を実施する反応装置の1例を示す。反応器本体1は断面図で示されているが、円筒形容器であり、環状外被2で包囲され、内部伝熱コイル3を具備する。反応器本体1、外被2及び内部伝熱コイル3は業界公知の反応器に公知のものでよい。環状外被2及び内部伝熱コイル3は液体伝熱媒体を循環しかつその液体伝熱媒体を加熱又は冷却する手段4と結合されている。液体伝熱媒体は外被2及び伝熱コイル3を介して循環して、先ず反応器及びその内容物を加熱し、次いで反応の過程では直接反応による反応熱を除去して反応帯域の所望の温度を維持する。液体伝熱媒体及び該伝熱媒体を循環及び加熱又は冷却する手段4は業界公知のいくつかの系のいずれでもよい。ケイ素、銅、その他の触媒添加剤、及び不活性固形物の最初の装入物は供給ホッパー5から反応器本体1へ供給す。運転の途中で添加すべき反応体ケイ素及びその他の固形物も供給ホッパー5から装入する。反応器へ装入する初期固形物又は反応器へ供給する反応体ハロゲン化水素若しくは有機ハライドを運搬し、又集積したケイ素を運搬するために用いられる不活性ガスはガス供給手段6によって供給する。運転中に維持される固形物床7はケイ素、銅、その他の触媒添加剤、及び不活性固体である。運転中、気体生成物のシラン、未反応ハロゲン化水素又は有機ハライド、及び連行されるいくらかの微細固形物は微細固形物を除去する手段8を通過する。固形物を除去する手段はフィルター、サイクロン固気分離器、などの公知の手段であることが可能である。気体生成物シラン及び未反応ハロゲン化水素又は有機ハライドは未反応のハロゲン化水素又は有機ハライドを生成物シランから分離する手段9へ送る。未反応のハロゲン化水素又は有機ハライドを生成物シランから

分離するこの手段9は分留器その他の慣用手段であることができる。未反応のハロゲン化水素又は有機ハライドは反応器に再循環できる。手段10は運転の最後に使用済の固形物を反応器から除去し捨てるのを促進するために設けられる。この固形物除去廃棄手段は気体開閉弁などと結び付けられた気体圧力などの慣用手段であることができる。固形物反応体床の温度は温度測定手段11でモニターする。この温度測定手段11は熱伝対などの慣用手段であることができる。この温度測定手段は反応器の長さ方向に沿って隔置する。

本発明によれば、本明細書で説明される条件下でハロシラン又はオルガノハロシランを製造する方法が提供される。従つて、記載されるのはハロゲン含有シランの製造方法であり、この方法は、流動床反応器で有効量の銅含有物質及びその他の触媒添加剤の存在においてハロゲン含有化合物と粉末状ケイ素との反応を実施することからなり、粉末状ケイ素、銅含有物質、及びその他の触媒添加物を固形物合計量の少なくとも5重量%の粉末状不活性固形物と混合し、この不活性固形物は流動床反応器に適した粒径分布を有するものである。

ハロゲン含有化合物はハロゲン化水素であることができ、対応するハロシランはトリハロシラン、四ハロゲン化ケイ素などである。ハロゲン化水素はフッ化水素、塩化水素、臭化水素又はヨウ化水素である。同様に、ハロゲン含有化合物は有機ハライドであることができ、対応する生成物はオルガノハロシラン、例えばジオルガノジハロシラン、オルガノトリハロシラン、トリオルガノハロシランなどである。有機ハライドはハロゲン化アルキル、例えば塩化メチル、塩化エチルなどであることができる。同様に、有機ハライドはハロゲン化アリール、例えばクロロベンゼンなどであることができる。

本発明の目的上、「銅含有物質」は種々の形の元素状銅、及び銅化合物を意味する。

本発明の目的上、「不活性固形物」は、本発明に記載された反応接触固形物材料に用いる濃度において、ケイ素とハロゲン化水素の反応又はケイ素と有機ハライドの反応による所望の生成物分布を変更しない粉末状固体を意味する。

ケイ素、銅含有物質、及びその他の触媒添加剤

の接触材料の構成成分の割合及び同一性は直接反応に関する開示におけるそのような開示のいずれでもよい。例えば、オルガノハロシランを製造する直接反応に関する基本的開示はRochow米国特許第2380995号（1945年8月7日発行）であり、この中でRochowはケイ素を金属触媒、例えば、銅、ニッケル、錫、アンチモン、マンガ、銀、チタンなどと共に用いることを開示する。別の例では、米国特許第2383818号（1945年8月28日発行）でRochow及びGilliamは銅の酸化物をケイ素との接触材料に用いることを開示している。さらに別の例では、米国特許第2464033号（1949年3月8日発行）でGilliamはケイ素、銅又はハロゲン化銅又は酸化銅、及び亜鉛又はハロゲン化亜鉛を含む固形物反応材料を開示している。最後の例で、米国特許第4500724号（1985年2月19日発行）においてWardらはケイ素と、銅又は銅化合物、錫又は錫化合物、及び亜鉛又は亜鉛化合物との混合物である固形物反応材料の使用を開示する。従つて、「有効量の銅含有物質及びその他の触媒添加剤」は上記の例のような業界公知のいずれのものでもよい。

ハロゲン含有化合物とケイ素の反応を実施する流動床反応装置は、第1図に関連して前に説明したものなどのように業界公知の装置であることができる。

本発明の反応又は接触材料と不活性固形物の固形物の粒径分布は流動床反応器に適した業界公知の粒径分布である。例えば、Dotson米国特許第3133109号（1964年5月12日発行）は塩化メチルとケイ素の直接反応において最適の結果を得るためには流動床の粒径は約20~200 μ mの平均粒径を有すべきことを開示する。別の例としてWardらの米国特許第4500724号（1985年2月19日発行）は流動床に存在するケイ素は700 μ m以下の粒径を20 μ m以上300 μ m以下の平均粒径（好ましくは100~150 μ mの平均径）を有することができることを開示する。約20~450 μ mの範囲の粒径分布をもつ不活性固形物は本発明の有用な結果をもたらすのに有効であることが見いだされた。

不活性固形物は流動床反応器中の固形物の合計量の5~40重量%の範囲内に有効である。流動床反応器中の固形物の合計重量の5重量%の下限は、本発明者らが不活性固形物で本発明の有効な

効果を得る下限と考えるものである。40重量%の上限は、不活性固形物の装入量が50重量%以上になると流動床反応器からの阻生成物の生成物分布に悪影響がある場合があるという観察にもとづくものである。

不活性固形物は真に不活性であり、銅含有物質及びその他の触媒添加物（例、鉄化合物）のように直接反応に化学的に影響を与えるものであつてはならない。不活性固形物は天然の二酸化ケイ素、例えば砂あるいは石英粉砕物である。

本発明の方法を実施する好ましい態様によれば、ハロゲン化水素として塩化水素を用い、ハロシランはトリクロロシラン、四塩化ケイ素などのようなクロロシランである。又、有機ハライドとして塩化メチルを用い、オルガノハロシランはメチルクロロシランである。

流動床反応装置は第1図に関連して上に記載したように構成することができる。

不活性固体は砂であることができる。流動床反応器中の固形物全量中、砂は10~20重量%の範囲内である。

〔実施例〕

当業者が本発明をよりよく理解できるように以下に例を用いて説明する。これらの例はあくまで説明のためであり、本発明の範囲はこれらの例に限定されるものではない。

例 1（本発明の範囲外）

小さい実験用反応器において、ケイ素/金属触媒反応材料にFeCl₃を加えた場合のケイ素と塩化メチルの直接反応に対する影響を調べる試験を行なつた。この試験では、市販のFeCl₃粉を篩分けし、粒径108 μ m未満のフラクションを用いて前出のKotzschらが用いたFeCl₃の粒径に合わせた。

用いた実験用反応器は振動型床反応器であり、反応器はMaasらの米国特許第4218387号（1980年8月9日発行）に記載されたものと類似であり、ケイ素と塩化メチルからメチルクロロシランを製造するためのものとして当業者にはよく知られたものである。一般に、反応は次の如く行なう。ケイ素と触媒金属と添加物の混合粉を通して気体状の塩化メチルを送る。床の振動とガスが作用が組み合わさつて混合粉を攪拌し、流動床反応器における気体/固体接触作用と同様になる。塩化メチルとケイ素の反応の前及び際中、反応器と

その内容物を加熱砂床で昇温に保つ。

反応器への装入固形物はびんに粉末状のケイ素、銅含有物質、その他の触媒添加物、及びこの試験用の FeCl_3 を入れた後、振動して固形物を混合することによって調製した。それからこの固形物を反応器に加えた。反応器を反応の前後に秤量して、運転中に消費された固形物の重量を測定した。反応器及び固形物は加熱砂浴中に浸漬した。ガス流を反応器に流し始めた。ガス流と反応器の振動により固形物の流動化が促進された。

反応生成物及びすべての未反応塩化メチルをドライアイスで冷却したイソプロパノール浴に浸漬した冷トラップで凝縮し、集めた。冷トラップの重量を反応の前後に秤量して、運転中に集められた未反応塩化メチル、生成物、及び反応器流出物の重量を測定した。冷却した反応器流出物液体を採取し、ガスクロマトグラフ法で分析した。

ケイ素と触媒添加物を用いて2種の運転を行なった。最初初の運転は FeCl_3 を添加せずに行なつた。次の運転は FeCl_3 をケイ素/金属触媒反応材料に添加して反応材料が約10重量%の鉄(FeCl_3 として)を含むようにして行なつた。2つの反応は316℃に保持した砂浴に浸漬した振動型床反応器で行なつた。表1はケイ素と塩化メチルの直接反応に対する FeCl_3 添加の影響をまとめたものである。比較のために用いた2つの評価は(a)捨てられるケイ素のパーセント量(表1では「廃Si」で表記され、下式で定義される。)、

$$\frac{\text{反応器に残るケイ素の重量}}{\text{供給したケイ素の重量}} \times 100$$

及び(b)粗生成物中の有用なメチルクロロシランのパーセント量(所望の生成物に向う反応の選択性の評価基準であり、表1では「有用%」で表記する。)である。 FeCl_3 を用いない試料は「試料A」、 FeCl_3 を用いる試料は「試料B」で指示する。

表 1

試料	廃Si	有用%
A	27.0	84.1
B	69.6	19.1

上記の結果はケイ素と塩化メチルの直接反応の接触材料に10重量%以上の濃度で鉄(FeCl_3 として)が存在すると粗生成物中の有用なメチルクロロシランの含分に対して非常に悪い影響があるこ

とを示している。

例 2

第3の実験室反応器試験を塩化メチルとケイ素の直接反応に対する砂の添加の効果を調べるために行なつた。この実験室試験は例1の装置と手順を用いて実施した。用いた砂はオツタワ工業用砂会社からオツタワ#295(Sil-Ci-Silとしても知られている)として購入した。砂は21 μm の平均粒径を有した。この第3の実験室反応器試験は反応材料が約10重量%の砂を含むようにケイ素/金属触媒反応材料に砂を添加して行なつた。例1のように、比較のために用いた評価は(a)捨てられるケイ素のパーセント量(表2では「廃Si」と表記する)、及び(b)粗生成物中の有用なメチルクロロシランのパーセント量(所望の生成物に向かう反応の選択性の評価基準で、表2では「有用%」で表わす。)である。これらの用語の定義は例1で与えた。砂なしの試料は例1よりの試料Aである。砂を用いた試料は試料Cで示す。

表 2

試料	廃Si	有用%
A	27.0	84.1
C	36.0	88.7

上記の結果は、塩化メチルとケイ素の直接反応に砂を添加しても反応生成物の生成物分布に悪影響がないことを示している。

例 3

第1図に示した装置と同様になるように設計したパイロット流動床反応器において塩化メチルとケイ素の直接反応によるメチルクロロシランの製造を行なつた。次に砂を添加せずに直接反応を行なつた。次に砂を添加して直接反応を行なつた。

ケイ素、銅触媒及び触媒添加物の標準混合物を流動床反応器に装入して標準運転を行なつた。次に流動床反応器に装入した標準混合物に微細石英砂を添加した。砂は、ケイ素、銅触媒及びその他の触媒添加物と混合して、流動床反応器中に固形物合計量の7~14重量%の範囲にあるように添加した。用いた砂はオツタワ工業用砂会社から入手した。用いた砂は約150~450 μm の範囲の平均粒径を有した。

流動床反応器は標準的な仕方で作られ、塩化メチルを反応器に連続的に供給し、未反応塩化メチルを反応器から連続的に出した。流動床反応

15

器中のケイ素の量を維持するために新しいケイ素を供給した。

パイロット流動床反応器を用いて一連の23回の運転試験を行なった。これらの実験において、ケイの利用又は供給された全ケイ素のうち捨てられたケイ素のパーセント及び粗生成物中の生成物の選択性をモニターした。17回の運転は砂を用いずに実施した。6回の運転は砂を添加して行なった。この後者の6回の運転における流動床反応器中の砂の含分はパイロット流動床反応器中の固形物全量の7~14重量%で変えた。23回の全運転において(1)運転の最後に反応器から捨てられたケイ素の全供給ケイ素に対する割合又はケイ素の利用率及び(2)直接反応による粗生成物中の有用なメチルクロロシランのパーセント量をモニターした。

全供給ケイ素に対する捨てたケイ素の割合は反応器より捨てたケイ素の重量に基づく。反応器より捨てたケイ素の重量は、反応器から一緒に捨てた固形物の床重量から、運転中に添加した銅の重量及びその他の触媒の重量を差し引いて計算した。捨てたケイ素の割合は次の如く定義される。

$$\frac{\text{反応器中に残るケイ素の重量}}{\text{供給したケイ素の重量}} \times 100$$

粗生成物中の有用なメチルクロロシランのパーセント量はガスクロマトグラフィー分析法を利用して測定した。

直接反応の際に流動床反応器中に砂を用いると、捨てられたケイ素の全供給ケイ素に対する割合は、砂を用いなかつた標準運転と比べて約30%減少した。同時に、有用メチルクロロシランのパーセント量は、流動床反応器中の標準固形物混合物に砂を加えた場合も加えなかつた場合も両方とも粗生成物の約83重量%に保たれた。

これらの結果は、塩化メチルとケイ素の直接反応によるメチルクロロシランの製造における流動床反応器中のケイ、銅含有物質及びその他の触媒添加剤の接触材料への砂の添加はケイ素の利用率を改良することを示している。さらに、粗反応生成物の有用なメチルクロロシラン含分は本質的に同一である。

例 4

第1図の装置と同様の商業規模の流動床反応器で塩化メチルとケイ素の直接反応を実施してメチルクロロシランを製造した。最初に砂を添加せず

16

に行ない、次に砂の存在において行なつた。

砂を添加しない最初のケースでは、ケイ素、銅触媒及び触媒添加剤の標準混合物を流動床反応器に装入した。後者のケースでは、微細な石英砂を流動床反応器中のケイ素、銅触媒及び触媒添加剤の標準混合物に添加した。用いた砂はオツタワ工業用砂会社からオツタワ#295(Sil-Co-Sil)を購入した。砂は21 μ mの平均粒径を有した。

流動床反応器は標準的な仕方で作成し、反応器に塩化メチルを連続的に供給し、生成物及び未反応塩化メチルを連続的に反応器から排出した。流動床反応器中のケイ素の量を維持するために新しいケイ素を供給した。

商業規模流動床反応器を用いる一連の8回の運転において、ケイ素の利用率又は供給した全ケイ素に対する捨てられるケイ素のパーセント及び粗生成物中の有用なメチルクロロシランのパーセントをモニターした。2回の運転は砂なしで実施した。6回の運転は砂を添加して行なつた。後者の回の運転における流動床反応器中の固形物中の砂の含分は16~37重量%の範囲で変えた。

供給ケイ素中捨てられたケイ素の割合及び粗生成物中の有用なメチルクロロシランの量の測定法は例3に記載した通りである。砂を用いることによつて、砂を用いない運転において捨てられるケイ素と比べて、捨てられるケイ素が平均で64重量%減少した。同時に、粗生成物中の有用なメチルクロロシランのパーセント含分は砂を用いる場合も用いない場合も両方とも87~90重量%に維持された。

上記の結果は、ケイ素と塩化メチルの直接反応を介するメチルクロロシランの製造において流動床反応器に砂を用いると、流動床反応器中のケイ素、銅含有触媒及びその他の触媒添加剤に砂を添加した場合にケイ素の利用率が向上することを示している。さらに、流動床反応器中の固形反応混合物に砂を加えた運転による粗反応生成物の有用なメチルクロロシラン含分は、砂を用いない運転の場合と比べて維持されている。

例 5

例4で用いた反応器より直径が約50%大きい商業規模の反応器で塩化メチルとケイ素の反応によつてメチルクロロシランを製造する一連の試験を行なつた。同じ原料を用いたが、2種類の粒径

分布の砂を用いた。用いた2種類の砂は両方とも
オッタワ工業用砂会社から購入した。最初の砂は
オッタワ#295(Sil-Co-Sil)であり、21 μ mの
平均粒径を有した。第2の砂はオッタワ#270で
あり、42 μ mの平均粒径を有した。

流動床反応器でメチルクロロシランを製造する
直接反応を流動床反応器に砂を添加する場合と添
加しない場合を評価する一連の運転を行なった。
8回の運転を砂の添加なしで行なった。次に7回
の運転をオッタワ#295又はオッタワ#270の砂を
添加して行なった。流動床反応器に砂を添加する
7回の運転では、流動床反応器中の固形物中の砂
の含分は約7~14重量%に維持した。

供給ケイ素中廃棄ケイ素のパーセント及び粗生
成物中の有用メチルクロロシランの測定法は例3
に記載した。砂を用いることによつて、砂を用い
ない場合の廃棄ケイ素と比べて、廃棄ケイ素は約
28重量%減少した。同時に、粗生成物中の有用メ
チルクロロシランのパーセント含分は、砂を用い
た場合も用いない場合も両方とも、87~88重量%
に維持された。

砂を用いる個々に実験によれば、砂を用いない
標準運転と比べて、廃棄ケイの重量%に対する砂
の粒径と装入量の重要性が示される。表3はこれ
ら7回の運転をまとめて示す。これら7回の運転
は試料D~試料Jとして示される。表3中、ケイ
素の粒径(μ m)は「粒径(μ m)」として示され、
流動床反応器中の全床固形物基準の重量%として
の砂装入量は「砂(%)」として示され、砂なし
の場合と比した廃棄ケイ素のパーセント減少は
「Si減(%)」として示す。

表 3

試料	粒径(μ m)	砂(%)	Si減(%)
D	21	7	24.4
E	21	7	39.5
F	21	14	26.7
G	21	14	14.0
H	42	14	20.9
I	42	14	27.9
J	42	14	41.9

上記の結果は、再び、ケイ素と塩化メチルの直
接反応によるメチルクロロシランの製造における
流動床反応器に砂を加えることによるケイ素利用
率に対する有利な効果を示している。さらに、上
記の結果は、流動床反応器への砂の添加が異なる
寸法の流動床反応器でも有効であることを示して
いる。最後に、砂の粒径と装入量は、調べた限り
では、供給全ケイ素に対する廃棄ケイ素のパーセ
ントには明確な影響はない。

図面の簡単な説明

第1図は直接反応を行なう流動床反応装置の模
式図である。

1.....反応器本体、2.....環状外被、3.....内
部伝熱コイル、4.....伝熱媒体循環兼加熱又は冷
却手段、5.....供給ホツパー、6.....ガス供給手
段、7.....固形物床、8.....微細固形物除去手
段、9.....未反応ハライド分離手段、10.....廃
棄固形物除去廃棄手段。

Fig. 1

